

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Claims

1. A method for the heterogeneously, catalyzed gas-phase oxidation of propane to acrolein and/or acrylic acid, for which a starting mixture for the reaction, consisting of propane, molecular oxygen and, optionally, inert gas, is passed at a temperature of 300° to 500°C over a solid bed catalyst, wherein the solid bed catalyst consists of two catalyst fills A, B, which are disposed spatially consecutively, with the proviso that the active mass of fill A is at least one multimetal oxide of the general formula I



with

M^1 = Co, Ni, Mg, Zn, Mn and/or Cu,

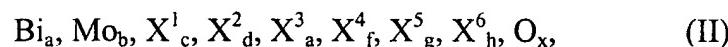
M^2 = W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn and/or La,

a = 0.5 to 1.5,

b = 0 to 0.5,

x = a number, which is determined by the valence and frequency of the elements in I, which differ from oxygen,

and the active mass of fill B is at least one multimetal oxide of the general formula II



with

X^1 = W, V and/or Te,

X^2 = alkaline earth metal, Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Sn and/or Hg,

X^3 = Fe, Cr and/or Ce,

X^4 = P, As, Sb and/or B,

X^5	=	alkali metal, Tl and/or Sn
X^6	=	rare earth metal, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag, Au, Al, Ga, In, Si, Ge, Th and/or U,
a'	=	0.01 to 8,
b'	=	0.1 to 30,
c'	=	0 to 20,
d'	=	0 to 20,
e'	=	0 to 20,
f'	=	0 to 6,
g'	=	0 to 4,
h'	=	0 to 15
x'	=	a number, which is determined by the valence and frequency of the elements in II, which are different from oxygen,

the starting reaction gas mixture consisting of at least 50% by volume of propane, at least 15% by volume of oxygen and 0 to 35% by volume of an inert gas and the initial reaction gas mixture passing first through catalyst fill A and then through catalyst fill B.



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 45/33, 47/22, 51/215, 57/04, B01J 23/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/20590 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. April 1999 (29.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06301		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1998 (05.10.98)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 197 46 210.3 21. Oktober 1997 (21.10.97) DE 197 46 667.2 23. Oktober 1997 (23.10.97) DE 197 51 046.9 19. November 1997 (19.11.97) DE 197 53 817.7 4. Dezember 1997 (04.12.97) DE 198 07 079.9 20. Februar 1998 (20.02.98) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): JACHOW, Harald [DE/DE]; Nibelungenstrasse 66, D-64625 Bensheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D-67487 Maikammer (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
<p>(54) Title: METHOD OF HETEROGENEOUS CATALYZED VAPOR-PHASE OXIDATION OF PROPANE TO ACROLEIN AND/OR ACRYLIC ACID</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER HETEROGEN KATALYSIERTEN GASPHASENOXIDATION VON PROPAN ZU ACROLEIN UND/ODER ACRYLSÄURE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method of heterogeneous catalyzed vapor-phase oxidation in which a reaction gas initial mixture comprised of propane, molecular oxygen and optionally of inert gas is conducted over a fixed-bed catalyst at a temperature ranging from 300 to 500 °C.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500 °C über einen Festbettkatalysator führt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure

5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei dem man aus Propan, molekularem Sauerstoff 10 und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt.

Acrolein und Acrylsäure sind bedeutende Zwischenprodukte, die 15 beispielsweise im Rahmen der Herstellung von Wirkstoffen und Polymerisaten Verwendung finden.

Das gegenwärtig überwiegend angewandte Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure bildet die 20 gasphasenkatalytische Oxidation von Propen (z.B. EP-A 575 897), wobei das Propen überwiegend als Nebenprodukt der Ethylenherstellung durch Steamcracken von Naphta erzeugt wird.

Da die sonstigen Anwendungsgebiete des Propens, z.B. die Herstellung von Polypropylen, sich immer weiter ausdehnen, wäre es 25 vorteilhaft, über ein großtechnisch anwendbares, wettbewerbsfähiges, Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure zu verfügen, dessen Rohstoffbasis nicht Propen sondern das z.B. als Erdgasbestandteil in großen Mengen natürlich vorkommende Propan ist.

30

In der EP-A 117146 wird vorgeschlagen, Acrylsäure aus Propan dadurch herzustellen, daß man in einer ersten Stufe Propan durch heterogene katalytische Dehydrierung unter Ausschluß von molekularem Sauerstoff in einen Propylen enthaltenden Produktstrom 35 überführt und diesen zur Oxidation des darin enthaltenen Propens mittels molekularem Sauerstoff zu Acrolein und/oder Acrylsäure in nachfolgenden Oxidationsstufen über geeignete Oxidationskatalysatoren leitet.

40 Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß sie in notwendiger Weise mehrerer Reaktionsstufen bedarf, wobei die einzelnen Reaktionstufen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verwirkt werden müssen.

45 Weiterhin ist die vorgenannte Verfahrensweise insofern von Nachteil, als der für die nicht oxidative Dehydrierung das Propans benötigte Katalysator durch Kohlenstoffablagerungen relativ rasch

desaktiviert und regeneriert werden muß. Da das Dehydrierproduktgemisch auch Wasserstoff enthält, bezweifelt die CN-A 1105352 ferner die Möglichkeit einer unmittelbaren Weiterleitung des Dehydrierproduktgemisches in eine nachfolgende Oxidationsstufe.

5

Die CN-A 1105352 sowie Y. Moro-oka in Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 19 - 24 July, 1992, Budapest, Hungary, 1993, Elsevier Science Publishers B. V., S. 1982 bis 1986, empfehlen, Propan zunächst in einer homogenen oxidativen Dehydrierung partiell in Propen zu wandeln und dieses ohne vorherige Abtrennung in anschließenden heterogen katalysierten Oxidationsstufen in Acrolein und/oder Acrylsäure überzuführen. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß einerseits auch im Rahmen einer homogenen oxidativen Dehydrierung von 10 Propan zu Propen Kohlenstoffbildung einhergeht und daß auch die Selektivität der Wertproduktbildung (Acrolein und/oder Acrylsäure) bei einer solchen Verfahrensweise nicht zu befriedigen vermag. So beträgt in der CN-A 1105352 die durch homogene oxidative Dehydrierung erzielte Selektivität der Propenbildung 15 in den Ausführungsbeispielen bereits nur ≤40 Vol.-% und auch Moro-oka ist auf Selektivitäten der Acroleinbildung, bezogen auf umgesetztes Propan, von 64 mol-% beschränkt.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, eine heterogen katalysierte 20 oxidative Dehydrierung von Propan (mit ihr geht nicht notwendigerweise Kohlenstoffbildung einher) mit einer nachfolgenden heterogen katalysierten Oxidation des so erzeugten Propens zu Acrolein und/Acrylsäure zu koppeln (z.B. 210th ACS National Meeting, Chicago, August 20 - 24, 1995 oder WO 97/36849). Nähere 25 Angaben über die Art und Weise der Kopplung (in der Regel erfordern beide Reaktionsschritte nicht miteinander vereinbare Reaktionsbedingungen) wurden jedoch nicht gemacht. Die CN-A 1105352 rät sogar dezidiert von einer solchen Kopplung ab, da die bei vernünftigen Propanumsätzen erreichbaren 30 Selektivitäten der Propenbildung bei einer heterogen katalysierten oxidativen Dehydrierung nicht über diejenigen bei einer homogenen oxidativen Dehydrierung hinausgingen.

In Topics in Catalysis 3(1996) wird auf S. 265 bis 275 über die 35 heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen an Cobalt- und Magnesiummolybdaten berichtet. Nachteilig an der Verfahrensweise der vorgenannten Referenz ist, daß sie, vermutlich zur Gewährleistung einer befriedigenden Selektivität der Propenbildung, in hoher Verdünnung durchgeführt wird, d.h., daß das Propan und molekularen Sauerstoff enthaltende Reaktionsgasausgangsgemisch zu 75 Vol.-% aus molekularem Stickstoff (Inertgas) besteht. Ein solch hoher Inertgasanteil vermag nicht

zur Kopplung mit einer nachfolgenden Propenoxidation anzuregen, mindert er doch die bei einfachem Durchgang erzielbaren Acrolein- und/oder Acrylsäure-Raum-Zeit-Ausbeuten. Ferner erschwert ein solcher Stickstoffanteil eine im Anschluß an die Propenoxidation gegebenenfalls beabsichtigte Rückführung von nicht umgesetztem Propan und/oder Propen nach erfolgter Acrolein- und/oder Acrylsäureabtrennung.

In Journal of Catalysis 167, 550 - 559 (1997) wird ebenfalls über die heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen an Molybdaten berichtet. Nachteilig an der Verfahrensweise dieser Referenz ist, daß sie ebenfalls die Verwendung eines Reaktionsgasausgangsgemisches empfiehlt, dessen Anteil an molekularem Stickstoff 70 Vol.-% beträgt. Ferner fordert vorgenannte Referenz eine Dehydriertemperatur von 560°C. Eine solch hohe Dehydriertemperatur vermag ebenfalls nicht zur Kopplung mit einer nachfolgenden heterogen katalysierten Propenoxidation anzuregen, da sie die zu einer oxidativen Propenumwandlung zu Acrolein und/oder Acrylsäure üblicherweise eingesetzten Multimetallocidaktivmassen schädigt.

In Journal of Catalysis 167, 560 - 569 (1997) wird ebenfalls eine Dehydriertemperatur von 560°C für eine heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung empfohlen. In entsprechender Weise empfiehlt auch die DE-A 19530454 oberhalb von 500°C liegende Temperaturen für eine heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen.

Desweiteren wird in der Literatur über Versuche einer heterogen katalysierten Direktoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure berichtet (z.B. Tagungsband, 210th ACS National Meeting, Chicago, August 20 - 24, 1995, FR-A 2693384 sowie 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Editors), 1997 Elsevier Science B.V., S. 375 - 382), doch vermag auch in diesen Arbeiten entweder die berichtete Selektivität der Acrolein- und/oder Acrylsäurebildung und/oder die berichte Ausbeute an Acrolein- und/oder Acrylsäure bei einfachem Durchgang nicht zu befriedigen.

Die EP-B 608838 betrifft ebenfalls die heterogen katalysierte Direktoxidation von Propan zu Acrylsäure. Nachteilig an der EP-B 608838 ist jedoch, daß die in dieser Schrift beispielhaft berichteten Selektivitäten der Acrylsäurebildung nicht nacharbeitbar sind. So ergaben diesseitige Nacharbeitungen eine verschwindende Selektivität der Acrylsäurebildung. Statt dessen wurde bei der Nacharbeitung dieser Beispiele Acroleinbildung

gefunden, wobei die Selektivität der Acroleinbildung jedoch ≤ 30 mol.-% betrug.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein
 5 Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt, zur Verfügung
 10 zu stellen, das die Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen und/oder empfohlenen Verfahrensweisen nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei
 15 dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Festbettkatalysator aus zwei räumlich aufeinanderfolgend angeordneten Katalysatoren besteht, mit der Maßgabe, daß die Aktivmasse der Schüttung A wenigstens ein Multimetallocid der allgemeinen Formel I



mit $M^1 = \text{Co, Ni, Mg, Zn, Mn und/oder Cu, vorzugsweise Co, Ni und/oder Mg, besonders bevorzugt Co und/oder Ni,}$

30 $M^2 = \text{W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn und/oder La, vorzugsweise Sn, W, P, Sb und/oder Cr, besonders bevorzugt W, Sn und/oder Sb,}$

35 $a = 0,5 \text{ bis } 1,5, \text{ vorzugsweise } 0,7 \text{ bis } 1,2, \text{ besonders bevorzugt } 0,9 \text{ bis } 1,0,$

$b = 0 \text{ bis } 0,5, \text{ vorzugsweise } >0 \text{ bis } 0,5 \text{ und besonders bevorzugt } 0,01 \text{ bis } 0,3 \text{ sowie}$

40 $x = \text{eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, und die Aktivmasse der Schüttung B wenigstens ein Multimetallocid der allgemeinen Formel II}$

45 $Bia, Mo_b, X_c^1, X_d^2, X_e^3, X_f^4, X_g^5, X_h^6, O_x, \quad (\text{II}),$

mit

X¹= W, V und/oder Te, vorzugsweise W und/oder V

X²= Erdalkalimetall, Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Sn und/oder Hg,

5 vorzugsweise Co, Ni, Zn und/oder Cu, besonders bevorzugt Co, Ni und/oder Zn,

X³= Fe, Cr und/oder Ce, vorzugsweise Fe und/oder Cr,

X⁴= P, As, Sb und/oder B, vorzugsweise P und/oder Sb,

X⁵= Alkalimetall, Tl und/oder Sn, vorzugsweise K und/oder Na,

10 X⁶= seltenes Erdmetall, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag, Au, Al, Ga, In, Si, Ge, Th und/oder U, vorzugsweise Si, Zr, Al, Ag, Nb und/oder Ti,

a'= 0,01 bis 8, vorzugsweise 0,3 bis 4 und besonders bevorzugt
15 0,5 bis 2,

b'= 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt
10 bis 13,

c'= 0 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt
0,5 bis 3,

20 d'= 0 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und besonders bevorzugt
3 bis 10,

e'= 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 und besonders bevorzugt
1 bis 7,

f'= 0 bis 6, vorzugsweise 0 bis 1,

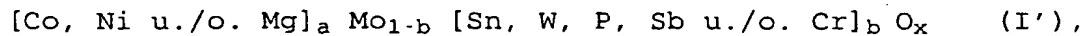
25 g'= 0 bis 4, vorzugsweise 0,01 bis 1,

h'= 0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 15 und

x'= eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von
Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,

30 ist und wobei das Reaktionsgasausgangsgemisch aus ≥50 Vol.-%
Propan, ≥15 Vol.-% O₂ und 0 bis 35 Vol.-% Inertgas besteht und die
Katalysatorschüttungen A, B in der Abfolge erst A, dann B, durch-
strömt.

35 Bevorzugte Multimetallocxide I sind demnach solche der allgemeinen
Formel I'

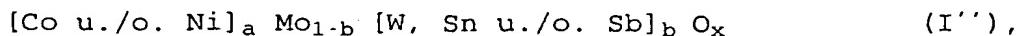


40 mit a = 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,7 bis 1,2, besonders
bevorzugt 0,9 bis 1,0,

b = 0 bis 0,5, vorzugsweise >0 bis 0,5 und besonders
bevorzugt 0,01 bis 0,3 sowie

45 x eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der
von Sauerstoff verschiedenen Elemente I' bestimmt wird.

Besonders bevorzugte Multimetallocoxide I sind solche der allgemeinen Formel I''



5

mit den vorstehenden Bedeutungen für a, b und x.

Bevorzugte Multimetallocoxide II sind solche der allgemeinen Formel II'

10



wobei X^6 und die stöchiometrischen Koeffizienten die Bedeutung gemäß der allgemeinen Formel II besitzen.

15

Besonders bevorzugte Multimetallocoxide II' sind jene mit $X^6 = Si$, Zr , Al , Nb , Ag u./o. Ti , unter denen wiederum jene mit $X^6 = Si$ bevorzugt sind.

Ferner ist es günstig, wenn $e' = 0,5$ bis 10 ist, was insbesondere 20 dann gilt, wenn $X^6 = Si$.

Vorgenanntes gilt vor allem dann, wenn die Multimetallocidmassen II' gemäß der EP-B 575897 hergestellt werden.

Besonders vorteilhafte Katalysatorschüttungspaare A, B sind die 25 Kombinationen I', II' sowie I'', II'. Dies gilt vor allem dann, wenn $X^6 = Si$ und $e' = 0,5$ bis 10.

Mit Vorteil wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 325 bis 480 30 bzw. 450°C, vorzugsweise bei 350 bis 420°C und besonders bevorzugt bei 350 bis 400°C über den aus Katalysatorschüttungen A, B bestehenden Festbettkatalysator geführt. Im Normalfall weisen die Katalysatorschüttungen A, B identische Temperaturen auf.

35 Handelt es sich bei dem verwendeten Katalysatorschüttungspaar A, B um eine Kombination I', II' oder I'', II', beträgt die Reaktions-temperatur in beiden Schüttungen mit Vorteil 350 bis 420, häufig 350 bis 400°C.

40 Ferner umfaßt das Reaktionsgasausgangsgemisch mit Vorteil ≤ 30 Vol.-%, vorzugsweise ≤ 20 Vol.-% und besonders bevorzugt ≤ 10 Vol.-% bzw. ≤ 5 Vol.-% Inertgas. Selbstverständlich kann das Reaktionsgasausgangsgemisch auch kein Inertgas umfassen. Unter Inertgas werden hier solche Gase verstanden, deren Umsatz beim 45 Durchgang durch den erfindungsgemäß zu verwendenden Festbett-

katalysator \leq 5 mol-% beträgt. Als Inertgas kommen z.B. H₂O, CO₂, CO, N₂ und/oder Edelgase in Betracht.

Weiterhin enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch zweckmäßig 5 \geq 60 Vol.-%, oder \geq 70 Vol.-%, oder \geq 80 Vol.-% Propan. Generell liegt der Propangehalt des erfindungsgemäß einzusetzenden Reaktionsgasausgangsgemisches bei \leq 85 Vol.-%, häufig bei \leq 83 oder \leq 82 oder \leq 81 oder \leq 80 Vol.-%. Der Gehalt des Reaktionsgas- 10 ausgangsgemisches an molekularem Sauerstoff kann beim erfindungs- gemäßen Verfahren bis zu 35 Vol.-% betragen. Mit Vorteil liegt er bei wenigstens 20 Vol.-% oder bei wenigstens 25 Vol.-%. Erfindungsgemäß günstige Reaktionsgasausgangsgemische enthalten \geq 65 Vol.-% und \leq 85 Vol.-% Propan sowie \geq 15 Vol.-% und \leq 35 Vol.-% molekularen Sauerstoff. Erfindungsgemäß von Vorteil (im Hinblick 15 auf Selektivität und Umsatz) ist, wenn das Molverhältnis von Propan zu molekularem Sauerstoff im Reaktionsausgangsgemisch $< 5:1$, bevorzugt $\leq 4,75:1$, besser $\leq 4,5:1$ und besonders bevorzugt $\leq 4:1$ beträgt. In der Regel wird vorgenanntes Verhältnis $\geq 1:1$ bzw. $\geq 2:1$ betragen.

20

Prinzipiell können erfindungsgemäß geeignete Aktivmassen I in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend 25 zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und diese bei Temperaturen von 450 bis 1000°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemisch aus Inertgas, Sauerstoff 30 und NH₃, CO und/oder H₂) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetallocidaktivmassen I kommen solche Verbindungen 35 in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, 40 Carbonate, Aminkomplexsalze, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH₄OH, (NH₄)₂CO₃, NH₄NO₃, NH₄CHO₂, CH₃COOH, NH₄CH₃CO₂ und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können 45 in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden). Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetallocidmassen I kann in trockener oder in nasser Form

erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinerung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprüh-trocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt. Besonders geeignete Ausgangsverbindungen des Mo, V, W und Nb sind deren Oxoverbindungen (Molybdate, Vanadate, Wolframate und Niobate) bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Dies gilt insbesondere für die entsprechenden Ammoniumverbindungen (Ammoniummolybdat, Ammoniumvanadat, Ammoniumwolframat).

20

Die Multimetallocidmassen I können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie er z.B. aus der DE-A 2909671 oder aus der EP-A 293859 bekannt ist. Zweckmäßigerweise kann zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels

heißer Luft, wieder getrocknet werden. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 50 bis 500 µm, bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

5

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silicate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt.

Bezüglich der Herstellung der Multimetallocidmassen II gilt das für die Multimetallocidmassen I Gesagte. Allerdings beträgt die angewandte Calcinationstemperatur in der Regel 350 bis 650°C. 20 Besonders bevorzugte Multimetallocidmassen II sind die in der EP-B 575897 offenbarten Multimetallocidmassen I, insbesondere deren bevorzugte Ausführungsvarianten. Sie sind dadurch charakterisiert, daß zunächst aus Teilmengen der elementaren Konstituenten Multimetallocide vorgebildet und im weiteren Herstellungsverlauf als Elementquelle eingesetzt werden.

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Rohrbündelreaktoren wie sie z.B. in der EP-A 700893 und in der EP-A 700714 beschrieben sind. In den Metallrohren (in der Regel aus Edelstahl) befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator und um die Metallrohre wird ein Temperiermedium, in der Regel eine Salzschmelze, geführt. D.h., in einfacherster Weise enthält jedes Reaktionsrohr die beiden erfindungsgemäß zu verwendenden 30 Katalysatorschüttungen A, B unmittelbar aufeinanderfolgend angeordnet. Das Verhältnis der Schüttvolumina der beiden Katalysatorschüttungen A, B beträgt erfindungsgemäß vorteilhaft 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1 und besonders bevorzugt 1:2 bis 2:1, häufig 1:1. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen $\geq 0,5$ bar. Im Regelfall wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten, d.h. $\geq 0,5$ bis 100 bar betragen. Zweckmäßig beträgt Reaktionssdruck häufig > 1 bis 50 bzw. > 1 bis 20 bar. Bevorzugt liegt der Reaktionsdruck bei $\geq 1,25$ bzw. $\geq 1,5$ oder $\geq 1,75$ bzw. ≥ 2 bar. Häufig wird dabei die Obergrenze von 10 bzw. 20 bar 40 nicht überschritten. Selbstverständlich kann der Reaktionsdruck auch 1 bar betragen (vorstehende Aussagen bezüglich des Reaktionsdruckes gelten für das erfindungsgemäße Verfahren ganz

10

generell). Ferner wird die Belastung mit Vorteil so gewählt, daß die Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches über die beiden Katalysatorschüttungen A, B 0,5 bis 20 sec, bevorzugt 1 bis 10 sec, besonders bevorzugt 1 bis 4 sec und häufig 3 sec beträgt.

5 Im Produktgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens enthaltenes Propan und/oder Propen kann abgetrennt und in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Ferner kann sich an das erfindungsgemäße Verfahren eine weitere heterogen katalysierte Oxidationsstufe anschließen, wie sie für die heterogen 10 katalysierte Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure bekannt sind, in die das Produktgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem molekularem Sauerstoff, überführt wird. Im Anschluß daran kann wiederum noch nicht umgesetztes Propan, Propen und/oder Acrolein abgetrennt und 15 in die Gasphasenoxidationen rückgeführt werden.

Die Abtrennung des gebildeten Acrolein und/oder Acrylsäure aus den Produktgasgemischen kann in an sich bekannter Weise erfolgen. In der Regel beträgt der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Propanumsatz ≥ 5 mol%, bzw. $\geq 7,5$ mol.-%. Normalerweise werden jedoch keine Propanumsätze ≥ 20 mol-% erzielt. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung. Bei Bedarf kann auf der Höhe der Katalysatorschüttung B noch zusätzlicher molekularer Sauerstoff zugesetzt werden. Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität 20 und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

25

30

35

40

45

$$\text{Umsatz an Propan (mol-%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Propan}}{\text{Molzahl eingesetztes Propan}} \times 100$$

$$\text{Selektivität S der Acrolein und/oder Acrylsäurebildung (mol-%)} = \frac{\text{Molzahl Propan umgesetzt zu Acrolein und/oder Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Propan}} \times 100$$

$$\text{Verweilzeit (sec)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (1)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch}} \times 3600$$

Beispiele

Beispiel 1

5

a) Herstellung einer Multimetallocidmasse I

In 1,2 kg Wasser wurden bei 80°C 292,4 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃) gelöst und zu der resultierenden Lösung 742,4 g 10 wäßrige Cobaltnitratlösung (auf die Lösung bezogen 12,5 Gew.-% Co) zugegeben. Die entstandene Lösung wurde unter Rühren auf dem Wasserbad bei 100°C eingedampft, bis eine pastöse Masse entstanden war. Diese wurde in einem Trockenschrank 16 h bei 110°C getrocknet und anschließend in einem luftdurchströmten Muffelofen (60 l 15 Innenvolumen, Luftdurchsatz 500 l/h) wie folgt calciniert: Zunächst wurde mit einer Aufheizrate von 120°C/h von Raumtemperatur (25°C) auf 300°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 300°C während 3 h aufrechterhalten und danach wurde mit einer Aufheizrate von 125°C/h die Calcinationstemperatur von 300 auf 20 550°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 6 h aufrechterhalten. Das so erhaltene Multimetallocid wurde zerkleinert und als katalytisch aktive Multimetallocidmasse I der Stöchiometrie Mo₁Co_{0,95}O_x die Kornfraktion mit einem Korngrößtdurchmesser von 0,6 bis 1,2 mm durch Sieben abgetrennt.

25

b) Herstellung einer Multimetallocidmasse II

1. Herstellung einer Ausgangsmasse

30 50 kg einer Lösung von Bi(NO₃)₃ in wäßriger Salpetersäure (11 Gew.-% Bi, 6,4 Gew.-% HNO₃, jeweils auf die Lösung bezogen) wurde mit 13,7 kg Ammoniumparawolfram (89 Gew.-% WO₃) versetzt und 1 h bei 50°C gerührt. Die erhaltene Suspension wurde sprühgetrocknet und 2 h bei 750°C calciniert. Das so erhaltene vorgebildete calcinierte Mischoxid wurde gemahlen und die Kornfraktion 1 µm ≤ d ≤ 5 µm (d= Korngrößtdurchmesser) ausklassiert. Anschließend wurde die Kornfraktion mit 1 % ihres Gewichtes an feinteiligem (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 28 nm) SiO₂ vermengt.

40 2. Herstellung einer Ausgangsmasse 2

In 104,6 kg Co-Nitratlösung (12,5 Gew.-% Co auf die Lösung bezogen) wurden 48,9 kg Fe(NO₃)₃ gelöst. Die resultierende Lösung wurde zu einer Lösung von 85,5 kg Ammoniumheptamolybdat 45 (81,5 Gew.-% MoO₃) in 240 l Wasser gegeben. Das resultierende Gemisch wurde mit 7,8 kg einer 20 % ihres Gewichtes kolloidales SiO₂ enthaltenden wäßrigen Mischung und 377 g einer 48 Gew.-% KOH

enthaltenden wäßrigen Lösung versetzt. Anschließend wurde 3 h gerührt und die dabei resultierende wäßrige Suspension zur Ausgangsmasse 2 sprühgetrocknet.

5 3. Herstellung des Multimetallocoxids II

Die Ausgangsmasse 1 wurde mit der Ausgangsmasse 2 in der für ein Multimetallocloid II der Stöchiometrie



erforderlichen Menge vermischt und zu Hohlzylindern mit 3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke verpreßt und anschließend wie folgt calciniert. Die Calcination erfolgte im 15 Luft durchströmten Muffelofen (60 l Innenvolumen, 1 l/h Luft pro Gramm Katalysatorvorläufermasse). Mit einer Aufheizrate von 180°C/h wurde zunächst von Raumtemperatur (25°C) auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 1 h aufrechterhalten und dann mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 220°C erhöht. Die 220°C 20 wurden wiederum während 2 h aufrechterhalten, bevor sie mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 260°C erhöht wurde. Die 260°C wurden anschließend während 1 h aufrechterhalten. Danach wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und damit die Zersetzungssphase im wesentlichen abgeschlossen. Dann wurde mit einer Aufheizrate von 25 180°C/h auf 465°C erhitzt und diese Calcinationstemperatur während 4 h aufrechterhalten.

200 g der resultierenden Aktivmasse wurden zerkleinert und die Kornfraktion 0,6 bis 1,2 mm als Multimetallocidaktivmasse II ausgesiebt.

30

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innen-durchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten 35 nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 13 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetallocidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetallocidaktivmasse I beschickt, 40 bevor die Beschickung auf einer Länge von 13 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen wurde.

45

14

Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 430°C aufgeheizt und dann mit 56 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% Sauerstoff von oben nach unten beschickt.

5

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das nachfolgende Charakteristik aufwies:

Propanumsatz: 10 mol-%

10 Selektivität der Acroleinbildung: 59 mol-%

Selektivität der Acrylsäurebildung: 14 mol-%

Selektivität der Propenbildung: 3 mol-%

Beispiel 2

15

a) Herstellung einer Multimetallocidmasse I

Die Herstellung der Multimetallocidmasse I erfolgte wie in Beispiel 1a), die abschließende Calcinationstemperatur betrug jedoch 20 560°C anstelle von 550°C.

b) Herstellung einer Multimetallocidmasse II

Die Herstellung der Multimetallocidmasse II erfolgte wie in Beispiel 1b).

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innen-
30 durchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 18 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetallocidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer
35 Länge von 42,5 cm mit der Multimetallocidaktivmasse I beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen wurde.

40 Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 415°C aufgeheizt und dann mit 56 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% Sauerstoff von oben nach unten beschickt. Der Druck am Reaktions-
rohreingang betrug 1,68 bar (absolut). Der Druckabfall längs des
45 Reaktionsrohres betrug 0,27 bar.

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das nachfolgende Charakteristik aufwies:

- 5 Propanumsatz: 11,5 mol-%
Selektivität der Acroleinbildung: 66 mol-%
Selektivität der Acrylsäurebildung: 10 mol-%
Selektivität der Propenbildung: 2 mol-%

Beispiel 3

10

a) Herstellung einer Multimetallocidmasse I

In 3,6 kg Wasser wurden bei 45°C 877,2 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃) gelöst und zu der resultierenden Lösung 15 2227,2 g wäßrige Cobaltnitratlösung (auf die Lösung bezogen 12,5 Gew.-% Co) zugegeben.

Die entstandene klare, rotgefärbte Lösung wurde in einem Sprüh-trockner der Fa. Niro bei einer Eingangstemperatur von 330 bis 20 340°C und einer Ausgangstemperatur von 110°C sprühgetrocknet (A/S Niro Atomizer transportable Minor-Anlage). 450 g des erhaltenen Sprühpulvers wurden während 40 min mit 75 ml H₂O verknetet (1-1-Kneter vom Typ Sigmaschaufel-Kneter der Fa. Werner & Pfleiderer) und in einem Umlufttrockenschrank 16 h bei 110°C getrocknet. 25 Anschließend wurde das getrocknete Pulver in einem von Luft durchströmten, rotierenden (15 Umdrehungen/min) Quarzrundkolben (Innenvolumen: 2 l, Luftdurchsatz: konstant 250 l/h) wie folgt calciniert (Klappofenbeheizung):

30 Zunächst wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h von Raumtemperatur (25°C) auf 225°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 225°C während 0,5 h aufrechterhalten und danach wurde mit einer Aufheizrate von 60°C/h die Calcinationstemperatur von 225°C auf 300°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 3 h 35 aufrechterhalten. Danach wurde mit einer Aufheizrate von 125°C/h die Calcinationstemperatur von 300 auf 550°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 6 h aufrechterhalten.

Das so erhaltene Multimetallocid wurde zerkleinert und als katalytisch aktive Multimetallocidmasse I der Stöchiometrie Mo₁Co_{0,95}O_x 40 die Kornfraktion mit einem Korngrößtdurchmesser von 0,6 bis 1,2 mm durch Sieben abgetrennt.

b) Herstellung einer Multimetallocidmasse II

Die Herstellung der Multimetallocidmasse II erfolgte wie in Beispiel 1b).

5

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innen-durchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten 10 nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 18 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetallocidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetallocidaktivmasse I beschickt, 15 bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen wurde.

Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner 20 gesamten Länge auf 390°C aufgeheizt und dann mit 84 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% Sauerstoff von oben nach unten beschickt. Der Druck am Reaktionsrohreingang betrug 2,7 bar (absolut). Der Druckabfall längs des Reaktionsrohres betrug 0,35 bar.

25

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das nachfolgende Charakteristik aufwies:

30

Propanumsatz: 9,0 mol-%

Selektivität der Acroleinbildung: 69 mol-%

Selektivität der Acrylsäurebildung: 10 mol-%

Selektivität der Propenbildung: 1 mol-%

35

Beispiel 4

a) Herstellung einer Multimetallocidmasse I

In 1,5 kg Wasser wurden bei 45°C 929,3 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃) gelöst. Ferner wurden in 1,5 kg Wasser bei 95°C 40 bis 98°C 80,8 g Ammoniumparawolframat (89,04 Gew.-% WO₃) gelöst und anschließend auf 45°C abgekühlt. Beide Lösungen wurden bei 45°C vereinigt und mit einer ebenfalls 45°C aufweisenden wäßrigen Cobaltnitratlösung (auf die Lösung bezogen 12,5 Gew.-% Co) versetzt.

45

Die dabei entstandene klare, rotgefärbte Lösung wurde in einem Sprühtrockner der Fa. Niro bei einer Eingangstemperatur von 320°C und einer Ausgangstemperatur von 110°C sprühgetrocknet (A/S Niro Atomizer transportable Minor-Anlage). 450 g des erhaltenen Sprüh-
5 pulvers wurden während 40 min mit 85 ml H₂O verknetet (1-l-Kneter vom Typ Sigmaschaufel-Kneter der Fa. Werner & Pfleiderer) und in einem Umlufttrockenschrank 16 h bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde die getrocknete Masse in einem luftdurchströmten Muffelofen (Innenvolumen: 60 l, Luftdurchsatz: konstant 500 l/h) wie folgt
10 calciniert.

Zunächst wurde mit einer Aufheizrate von 120°C/h von Raumtemperatur (25°C) auf 300°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 300°C während 3 h aufrecht erhalten und danach wurde mit einer
15 Aufheizrate von 125°C/h die Calcinationstemperatur von 300°C auf 567°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 6 h aufrecht erhalten.

Das so erhaltene Multimetallocid wurde zerkleinert und als katalytisch aktive Multimetallocidmasse I der Stöchiometrie
20 Co_{0,95}Mo_{0,95}W_{0,05}O_x die Kornfraktion mit einem Korngrößtdurchmesser von 0,6 bis 1,2 mm durch Sieben abgetrennt.

b) Herstellung einer Multimetallocidmasse II
25

Die Herstellung der Multimetallocidmasse II erfolgte wie in Beispiel 1b).

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan
30

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innen-durchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 18 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser
35 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetallocidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetallocidaktivmasse I beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen
40 wurde.

Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 395°C aufgeheizt und dann mit 98 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-%
45 Sauerstoff von oben nach unten beschickt. Der Druck am Reaktions-

18

rohereingang betrug 2,69 bar (absolut). Der Druckabfall längs des Reaktionsrohrs betrug 0,36 bar.

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das
5 nachfolgende Charakteristik aufwies:

Propanumsatz: 8,2 mol-%

Selektivität der Acroleinbildung: 67 mol-%

Selektivität der Acrylsäurebildung: 11 mol-%

10 Selektivität der Propenbildung: 1 mol-%

15

20

25

30

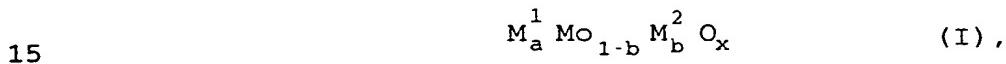
35

40

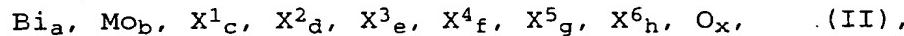
45

Patentansprüche

1. Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von
 5 Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei dem man ein aus
 Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas
 bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur
 von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt,
 dadurch gekennzeichnet, daß der Festbettkatalysator aus
 10 zwei räumlich aufeinanderfolgend angeordneten Katalysator-
 schüttungen A, B besteht, mit der Maßgabe, daß die Aktivmasse
 der Schüttung A wenigstens ein Multimetallocid der allge-
 meinen Formel I



mit $M^1 = Co, Ni, Mg, Zn, Mn$ und/oder Cu ,
 $M^2 = W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn$ und/oder La ,
 a = 0,5 bis 1,5,
 20 b = 0 bis 0,5
 x = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit
 der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I be-
 stimmt wird,
 25 und die Aktivmasse der Schüttung B wenigstens ein Multi-
 metallocid der allgemeinen Formel II



30 mit $X^1 = W, V$ und/oder Te ,
 $X^2 =$ Erdalkalimetall, Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Sn und/oder
 Hg ,
 $X^3 = Fe, Cr$ und/oder Ce ,
 $X^4 = P, As, Sb$ und/oder B ,
 35 $X^5 =$ Alkalimetall, Tl und/oder Sn,
 $X^6 =$ seltenes Erdmetall, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag,
 $Au, Al, Ga, In, Si, Ge, Th$ und/oder U,
 $a' = 0,01$ bis 8,
 $b' = 0,1$ bis 30,
 40 $c' = 0$ bis 20,
 $d' = 0$ bis 20,
 $e' = 0$ bis 20,
 $f' = 0$ bis 6,

20

g' = 0 bis 4,

h' = 0 bis 15,

x' = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,

5

ist, und wobei das Reaktionsgasausgangsgemisch aus ≥ 50 Vol.-% Propan, ≥ 15 Vol.-% O₂ und 0 bis 35 Vol.-% Inertgas besteht und die Katalysatorschüttungen A, B in der Abfolge erst A, dann B, durchströmt.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 325 bis 450°C beträgt.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 350 bis 420°C beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch ≥ 60 Vol.-% Propan enthält.

20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch ≥ 70 Vol.-% Propan enthält.

25

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch ≥ 20 Vol.-% O₂ enthält.

30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man es kontinuierlich durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Propan zu molekularem Sauerstoff im Reaktionsgasausgangsgemisch <5 beträgt.

35 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Schüttvolumina der beiden Katalysatorschüttungen A, B 1:5 bis 5:1 beträgt.

40

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsdruck >1 bar beträgt.

45

21

Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von
Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure

5 Zusammenfassung

Ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation,
bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenen-
falls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer
10 Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C45/33 C07C47/22 C07C51/215 C07C57/04 B01J23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9018 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 90-135680 XP002097342 & JP 02 083348 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD), 23 March 1990 see abstract ---	1-10
A	EP 0 575 897 A (BASF AG) 29 December 1993 see claims ---	1
A	US 5 191 116 A (YAMAMATSU SETSUO ET AL) 2 March 1993 see tables 1-3 ---	1
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 March 1999	31/03/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06301

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 340 891 A (POWER GAS LTD ;ICI LTD (GB)) 19 December 1973 see claims; examples 7,10 ---	1
A	US 2 625 519 A (HARTIG MARIVAL J P ET AL) 13 January 1953 see claims ---	1
A	US 5 198 580 A (BARTEK JOSEPH P ET AL) 30 March 1993 see claims ---	1
A	GB 1 398 385 A (BRITISH GAS CORP) 18 June 1975 see claims ---	1
P,A	DE 196 22 331 A (BASF AG) 11 December 1997 see claims ---	1-6
P,A	FR 2 756 499 A (ATOCHIM ELF SA) 5 June 1998 see claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In. ational Application No

PCT/EP 98/06301

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0575897	A	29-12-1993	DE	4220859 A	05-01-1994
			CA	2096081 A	26-12-1993
			CN	1087290 A	01-06-1994
			CZ	9301053 A	16-02-1994
			DE	59301767 D	11-04-1996
			ES	2083799 T	16-04-1996
			JP	6071177 A	15-03-1994
			US	5364825 A	15-11-1994
			US	5449821 A	12-09-1995
US 5191116	A	02-03-1993	WO	9313042 A	08-07-1993
GB 1340891	A	19-12-1973	BE	759434 A	30-04-1971
			CA	939676 A	08-01-1974
			DE	2058054 A	09-06-1971
			FR	2072336 A	24-09-1971
			NL	7017219 A,B,	27-05-1971
			US	4066704 A	03-01-1978
US 2625519	A	13-01-1953	NONE		
US 5198580	A	30-03-1993	NONE		
GB 1398385	A	18-06-1975	NONE		
DE 19622331	A	11-12-1997	AU	3168697 A	05-01-1998
			WO	9746506 A	11-12-1997
FR 2756499	A	05-06-1998	AU	5229698 A	29-06-1998
			WO	9824545 A	11-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06301

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C45/33 C07C47/22 C07C51/215 C07C57/04 B01J23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9018 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 90-135680 XP002097342 & JP 02 083348 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD), 23. März 1990 siehe Zusammenfassung ---	1-10
A	EP 0 575 897 A (BASF AG) 29. Dezember 1993 siehe Ansprüche ---	1
A	US 5 191 116 A (YAMAMATSU SETSUO ET AL) 2. März 1993 siehe Tabellen 1-3 ---	1
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. März 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06301

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 340 891 A (POWER GAS LTD ;ICI LTD (GB)) 19. Dezember 1973 siehe Ansprüche; Beispiele 7,10 ---	1
A	US 2 625 519 A (HARTIG MARIVAL J P ET AL) 13. Januar 1953 siehe Ansprüche ---	1
A	US 5 198 580 A (BARTEK JOSEPH P ET AL) 30. März 1993 siehe Ansprüche ---	1
A	GB 1 398 385 A (BRITISH GAS CORP) 18. Juni 1975 siehe Ansprüche ---	1
P,A	DE 196 22 331 A (BASF AG) 11. Dezember 1997 siehe Ansprüche ---	1-6
P,A	FR 2 756 499 A (ATOCHÉM ELF SA) 5. Juni 1998 siehe Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0575897	A	29-12-1993	DE	4220859 A	05-01-1994
			CA	2096081 A	26-12-1993
			CN	1087290 A	01-06-1994
			CZ	9301053 A	16-02-1994
			DE	59301767 D	11-04-1996
			ES	2083799 T	16-04-1996
			JP	6071177 A	15-03-1994
			US	5364825 A	15-11-1994
			US	5449821 A	12-09-1995
US 5191116	A	02-03-1993	WO	9313042 A	08-07-1993
GB 1340891	A	19-12-1973	BE	759434 A	30-04-1971
			CA	939676 A	08-01-1974
			DE	2058054 A	09-06-1971
			FR	2072336 A	24-09-1971
			NL	7017219 A,B,	27-05-1971
			US	4066704 A	03-01-1978
US 2625519	A	13-01-1953	KEINE		
US 5198580	A	30-03-1993	KEINE		
GB 1398385	A	18-06-1975	KEINE		
DE 19622331	A	11-12-1997	AU	3168697 A	05-01-1998
			WO	9746506 A	11-12-1997
FR 2756499	A	05-06-1998	AU	5229698 A	29-06-1998
			WO	9824545 A	11-06-1998